

ЯМР-АКВАМЕТРИЯ

*О.М.Розенталь, *Р.Н.Плетнев, **А.С.Соболев, Л.Ф.Кардашина*
 Академия стандартизации, метрологии и сертификации Госстандарта России
 620219, Екатеринбург, Красноармейская, 2а
 *Институт химии твердого тела УрО РАН
 620219, Екатеринбург, Первомайская, 91
 **Уральский научно-исследовательский институт метрологии
 620219, Екатеринбург, Красноармейская, 4

В работе проанализированы и показаны возможности метода ЯМР в области акваметрии. Приведено основное уравнение регрессии при измерении влагосодержания методом ЯМР и дан его анализ в плане получения резонансных сигналов, обусловленных в том числе различными формами связи воды. Рассмотрены общие вопросы формирования спектров ЯМР в конденсированных средах и дана оценка параметров резонансных спектров для двухпротонной спин-системы, характерной для влагосодержащих объектов. Представлен анализ метрологических аспектов ЯМР-акваметрии и приведены экспериментальные данные по измерению влажности для ряда твердых веществ и материалов методом ЯМР на основе применения специально разработанных стандартных образцов, имитирующих параметры линии ЯМР для реальных влагосодержащих объектов. Получено приемлемое согласие со стандартным термогравиметрическим методом определения влагосодержания, что подтверждает возможности использования метода ЯМР для целей акваметрии.

Розенталь Олег Моисеевич – директор Уральского филиала Академии стандартизации, метрологии и сертификации, доктор технических наук, профессор. Область научных интересов: химия, технология сертификации питьевой воды, материалов и оборудования, применяемых в водохозяйственной деятельности.

Автор более 300 работ.

Плетнёв Рафаэль Николаевич – главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, доктор химических наук, профессор, лауреат Государственной премии Российской Федерации. Область научных интересов: химия твердого тела, магнитная радиоспектроскопия.

Автор более 300 работ, в том числе 13 монографий.

Соболев Анатолий Сергеевич – заведующий лабораторией метрологии неразрушаю-

щего контроля и диагностики Уральского научно-исследовательского института метрологии, кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: магнитная радиоспектроскопия, квантовая магнитометрия, магнитный неразрушающий контроль, в том числе магниторезонансными методами.

Автор более 100 работ.

Кардашина Людмила Федоровна – заведующая кафедрой метрологии Уральского филиала Академии стандартизации, метрологии и сертификации, кандидат химических наук.

Область научных интересов: химия, технология, сертификация питьевой воды, материалов и оборудования, применяемых в водохозяйственной деятельности.

Автор более 80 работ, в том числе 1 монографии.

Акваметрия позволяет определять воду, в том числе в связанных формах: растворенную, адсорбированную, кристаллизационную и т.д. [1,2]. Одним из наиболее надежных химических методов определения воды является титриметрический метод с применением реактива Карла Фишера [1,2]. Этот метод является весьма универсальным, позволяющим определять воду от ты-

сячных долей процента до 100 % в газообразных, жидких и твердых веществах, отличается высокой точностью и воспроизводимостью и широко используется в лабораторных условиях для аттестации других методов определения воды [1,2]. С помощью данного метода определяется "суммарная" вода без ее разделения, например, на свободную и связанную, в том числе в виде кристал-

лизационной воды, определение которой в практической влагометрии, как правило, не требуется. Поэтому, на практике, наибольшее распространение получил термогравиметрический метод, охватывающий определение в твердых веществах и материалах содержания свободной и связанной воды за исключением химически связанной – кристаллизационной воды. Этот последний метод положен в основу нормативных методов определения влажности во многих странах, в том числе в Российской Федерации [3]. Вышеприведенные прецизионные методы достаточно сложны для широкого практического использования, требуют детального анализа погрешностей для обеспечения высокой точности измерений и в основном используются в метрологии [3]. В силу этого для оценки влажности нашли широкое применение косвенные методы, основанные на измерении электрических, оптических и других физических величин, опосредованно связанных с содержанием воды. Косвенные методы, являясь, как правило, экспресс-методами, позволяют не только оперативно оценивать влагосодержание, но и проводить исследования взаимодействий в воде, что необходимо и для совершенствования традиционных методов определения влажности. Среди косвенных неразрушающих методов акваметрии выделяется метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), в том числе резонанса на ядрах водорода – протонного магнитного резонанса (ПМР). Эти методы позволяют получать информацию о молекулярных и межмолекулярных взаимодействиях для различных состояний воды и оперативно определять влагосодержание для широкого круга твердых веществ и материалов [2, 4-16].

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТОДЕ ЯМР-АКВАМЕТРИИ

Информативными параметрами при измерении влажности являются: амплитуда сигнала поглощения [7], интегральная интенсивность [8,9], амплитуда первой производной [10], вторая гармоника сигнала поглощения [11,12], ширина и форма резонансной линии [13,14], значения второго момента резонансной кривой [15] для стационарного метода, а при импульсном методе – амплитуда спинового эхо-сигнала и ее временные изменения [14, 16].

Уравнение измерения влажности при использовании метода ЯМР можно представить в виде следующей регрессионной зависимости:

$$U = A_c + B_c \cdot N_m^{H_2O}, \quad (1)$$

где U – информационный сигнал ЯМР от протонов;

$N_m^{H_2O}$ – количество молекул воды;

A_c, B_c – коэффициенты, зависящие от параметров влагосодержащих объектов и применяемой аппаратуры. Коэффициент A_c содержит часть сигнала U обусловленного протонами, не принадлежащими молекулам воды, а коэффициент B_c – часть сигнала U от протонов воды.

После простых преобразований (1) можно записать в виде уравнения регрессии через влажность W :

$$U = a + b \cdot W, \quad (2)$$

где

$$W = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{сух}} \cdot 100 \%,$$

Здесь $m_{H_2O} = N_m^{H_2O} \cdot \mu_{H_2O}$;

$m_{сух}$ – масса сухого остатка;

$N_m^{H_2O}$ – количество молекул воды;

M_{H_2O} – масса грамм-молекулы воды ($M_{H_2O} = 18$ г).

Коэффициенты “ a ” и “ b ” уравнения регрессии (2) отличаются от A_c и B_c постоянными преобразованиями при переходе от $N_m^{H_2O}$ к W . Коэффициент “ a ” подобно A_c обусловлен частью U -сигнала от протонов, не принадлежащих молекулам воды, а коэффициент “ b ”, как и B_c , связан с частью сигнала U от протонов молекул воды.

Уравнение (2) является основным уравнением измерения влажности методом ЯМР. Расшифровка коэффициентов “ a ” и “ b ” представляет весьма сложную задачу, и ее решение в аналитическом виде, по-видимому, на данном этапе вряд ли возможно.

Проведем анализ структуры коэффициентов “ a ” и “ b ”.

Вначале проанализируем структуру коэффициента “ b ” как непосредственно определяющего влагосодержание объекта (связь коэффициента “ b ” с аппаратурными параметрами для простоты здесь не рассматривается).

Среди многочисленных классификаций можно выделить ряд схем [4-6, 10, 16], в соответствии с которыми состояние воды во влагосодержащих объектах определяется по формам связи влаги. В зависимости от энергии, которую необходимо затратить для удаления влаги из объекта, различают следующие формы связи: химические, физико-химические и физико-механические.

Химическая форма связи является наиболее сильной и включает ионную и молекулярную связи. При такой форме связи вода как подвижный ансамбль молекул воды совершенно перестает существовать, а сами молекулы воды входят в сте-

хиометрический состав основного вещества, т.е. образуют кристаллизационную воду. Химически связанная вода не поддается удалению сушкой или отжатием и резко отличается по своим свойствам, в том числе по магниторезонансным характеристикам, от свободной подвижной воды. Сигнал ЯМР от кристаллизационной воды имеет широкую резонансную линию ($\Delta B_0 = 1,0-1,5$ мТл) ($\Delta H_0 = 800-1200$ А/м), соответственно сравнительно малые времена релаксации и, в принципе, может быть отделен от сигнала подвижной воды в спектре ЯМР. По ширине линии ЯМР (временам релаксации) сигнал от кристаллической воды соизмерим с таковым для льда.

Физико-химическая форма связи воды обусловлена адсорбционной и осмотической связями. Адсорбционная связь характерна для гидрофильных и гидрофобных объектов. Удаление влаги у гидрофильных объектов происходит испарением и десорбцией, а у гидрофобных – дезадсорбцией. Осмотическая связь реализуется, например, в растительных клетках с концентрированным раствором, в которые вода проникает из окружающей среды с менее концентрированным раствором.

При физико-химической форме связи молекулы обладают определенной, но ограниченной подвижностью, что обуславливает формирование более узких в сравнении с кристаллизационной водой линий ЯМР или более длинных времен релаксации. Здесь ширина линии ЯМР превышает 100 мкТл.

Наиболее слабая связь имеет место при физико-механической форме связи влаги. Эта форма связи охватывает диапазон состояния воды от свободной (объемной), характеризующейся межмолекулярными связями (типа водородных), до поверхностно связанной воды с формированием ориентационной структуры. Ширина линии ЯМР (в отсутствие примесей) лежит в интервале от 1 нТл (свободная дистиллированная вода) до 100 мкТл (поверхностно связанная вода при малых влажностях). Спектрометры ЯМР широких линий разрешают линии ЯМР шириной более 1 мкТл. Для исследования объектов с шириной линии меньше 1 мкТл необходимо применять ЯМР-спектрометры высокого разрешения, и в задачу данного рассмотрения эти объекты не входят. Спектрометры ЯМР широких линий позволяют исследовать физико-механическую форму связи и другие более сильные формы связи воды для широкого круга влагосодержащих объектов.

Из вышеизложенного следует, что структура коэффициента "b" содержит составляющие сиг-

нала ЯМР от всех форм связи воды.

Теперь проанализируем структуру коэффициента "a". Как было отмечено выше, коэффициент "a" включает составляющие сигнала U , обусловленные протонами, не входящими в молекулу воды. Такие протоны могут быть как неорганического (кислородно-водородные группировки, соединения азота с водородом и др.), так и органического (углеводородные цепочки, органические кислоты и т.д.) происхождения. Сигнал ЯМР от этих протонов является паразитным и подлежит исключению при измерении влажности.

Ширина линии ЯМР от кислородно-водородных группировок колеблется от 100 мкТл до нескольких сотен мкТл и, например, для гидрооксидов металлов зависит от валентности центрального катиона [17]. Для углеводородных группировок органических объектов (нефти, масла и др.) в жидком состоянии $\Delta B = 1+10$ нТл и лежит за пределами разрешающей способности ЯМР-спектрометров широких линий, но соответствующие этим линиям времена релаксации составляют 100-1000 мс и хорошо фиксируются импульсными методами. Влиянием парамагнитных примесей на уширение линии ЯМР можно пренебречь вплоть до концентрации 10^{19} см⁻³ (в пересчете на Fe³⁺) [18], что соответствует широкому классу реальных влагосодержащих объектов. При необходимости содержание влияющих парамагнитных примесей может быть оценено, например, низкочастотным методом ЭПР [19]. Поэтому применительно к влагометрии методом ЯМР широких линий паразитный сигнал в "a" в основном обусловлен протонами остова объекта и кислородно-водородными группировками.

Таким образом, при использовании метода ЯМР широких линий для целей акваметрии, полезный сигнал обусловлен протонами, принадлежащими молекулам воды в различных состояниях с диапазоном ширины линии ЯМР от 1 мкТл до 100 мкТл (связанная вода) и сотен мкТл (кристаллизационная вода). Паразитный сигнал, определяемый коэффициентом "a", обусловлен протонами остова и кислородно-водородными группировками, не входящими в молекулы воды. Поэтому для достаточно широкого круга влагосодержащих объектов сигнал ЯМР представляет комбинацию двух и более резонансных линий (многокомпонентный спектр).

В этих условиях становится актуальной задача корректной расшифровки сложных спектров ЯМР. Для решения этой задачи разработан специальный метод, основанный на применении образцов-имитаторов узкого сигнала, и составлен

атлас двухкомпонентных спектров ЯМР [20-23]. Атлас пригоден для выделения как узкого, так и широкого сигнала в сложном спектре ЯМР.

Рассмотрим более детально формирование спектров ЯМР во влагосодержащих объектах.

2. ФОРМИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЯМР В ТВЕРДЫХ ГИДРАТАХ

В большом числе случаев в твердом теле можно выделить сравнительно изолированные группы атомов (кластеры), содержащих магнитные ядра. Если спины ядер $I = 1/2$, то основной причиной уширения линии ЯМР в таких телах будет диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов ядер. Примером веществ, имеющих кластеры, могут служить гидраты, в состав которых входит "вода" в виде разнообразных кислородно-водородных группировок.

Для выяснения кристаллохимических особенностей гидратов, при идентификации соединений по типам OH_n группировок, изучения состояния воды и т.п. может быть использован метод ЯМР. При этом в случае поликристаллических образцов для получения достаточно точных данных необходим количественный анализ формы линии резонансного сигнала.

Рассмотрим взаимодействие двух ядер A и B со спинами $I_A = I_B = 1/2$, находящихся на расстоянии r_{AB} во внешнем магнитном поле H_0 [24]. Пусть ядро A находится в своем нижнем энергетическом состоянии (верхний конус прецессии), а ядро B - в верхнем (нижний конус прецессии (рис. 1). Разложим магнитные моменты m_A и m_B на две составляющие - на совпадающую с H_0 компоненту (ось z), неподвижную в течение времени нахождения ядра на данном конусе прецессии (статическая компонента), и на перпендикулярную H_0 компоненту, вращающуюся с ларморовой частотой (переменная компонента). Тогда взаимодействие ядер A и B можно описать при помощи локальных магнитных полей.

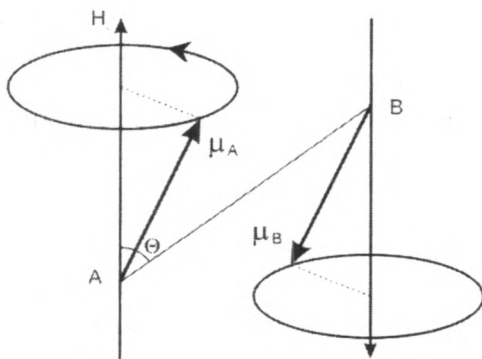


Рис.1. Диполь-дипольное взаимодействие двух ядер

Статические компоненты от m_A и m_B создадут соответственно для местоположения ядер A и B локальные магнитные поля

$$H_{\text{лок}}^A = -\mu_B r_{AB}^{-3} (\cos^2 \Theta - 1) \quad \text{и} \quad H_{\text{лок}}^B = -\mu_A r_{AB}^{-3} (\cos^2 \Theta - 1), \quad (3)$$

где Θ - угол между направлением H_0 и вектором r_{AB}

Обычно $H_{\text{лок}}^A \approx H_{\text{лок}}^B \approx 10^3$ А/м. В результате магнитное поле на ядрах A и B будет изменено на величину локальных магнитных полей и условие магнитного резонанса запишется в виде

$$\nu_A = \frac{\gamma}{2\pi} (H_0 - H_{\text{лок}}^A) \quad \text{и} \quad \nu_B = \frac{\gamma}{2\pi} (H_0 - H_{\text{лок}}^B), \quad (4)$$

где γ - гиромагнитное отношение ядер;

ν_A, ν_B - линейная частота ларморовой прецессии соответственно для ядер A и B .

При неравенстве в общем случае $H_{\text{лок}}^A$ и $H_{\text{лок}}^B$ имеет место сдвиг между резонансными частотами ν_A и ν_B , что обуславливает возможность наблюдения тонкой структуры спектра ЯМР. В рассматриваемом случае при учете отличной от нуля вероятности перескоков ядер с течением времени с одного конуса прецессии на другой и, следовательно, возможности изменения знака для $H_{\text{лок}}^A$ и $H_{\text{лок}}^B$ имеет место формирование спектра ЯМР, состоящего из двух пар резонансных линий.

В реальном образце каждое из ядер окружено большим числом соседей. Суммарное локальное поле, действующее на данное ядро, определяется геометрией расположения ядер по образцу и их распределением по конусам прецессии. Наибольший вклад в суммарное поле дают ближайшие соседи. В целом резонанс наблюдается на всех магнитных ядрах образца, в результате чего пространственный разброс локальных полей регистрируется как уширение сигнала ЯМР. Степень и характер уширения, таким образом, позволяют в принципе получать сведения о межатомных расстояниях и углах в исследуемых кристаллах.

Действие переменных компонент магнитного поля на ядра A и B зависит от соотношения между γ_A и γ_B . Если $\gamma_A \neq \gamma_B$ (разные ядра), то $\nu_A \neq \nu_B$ и переменная компонента практически не оказывает влияния на ядра. Для одинаковых ядер ($\gamma_A = \gamma_B$) переменная компонента магнитного поля становится резонансной. Это приводит к поглощению соответственно ядрами A и B квантов энергии, испущенных ядрами B и A , и, следовательно, к переходу ядра A на нижний, а ядра B на верхний конусы прецессии (рис. 1). Такой обмен энергией между ядрами A и B обуславливает дополнительное уширение линий ЯМР, так как сокращается

время жизни ядер Dt в исходных энергетических состояниях в силу соотношения неопределенности $\Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi} (\Delta t)^{-1}$

Уточненный квантово-механический расчет с учетом процесса резонансного обмена в случае двух одинаковых ядер (рис. 1) при $\gamma_A = \gamma_B$ приводит к величине локального поля

$$H_{\text{лок}} = \pm \frac{1}{2} \mu_{AB} r_{AB}^{-3} (3\cos^2 \Theta - 1). \quad (5)$$

Для так называемых двухспиновых систем (например, кристаллизационная вода), когда взаимодействие между двумя ближайшими соседями является преобладающим, спектр ЯМР монокристалла в приближении, что все двухспиновые системы ориентированы одинаковым образом по отношению к H_0 будет состоять из двух линий на частотах

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} [H_0 \pm \frac{1}{2} \mu r^{-3} (3\cos^2 \Theta - 1)], \quad (6)$$

где μ - ядерный магнитный момент; r - межъядерный вектор.

Отсюда расщепление в единицах магнитного поля равно

$$\Delta H = \frac{3\mu}{r^3} (3\cos^2 \Theta - 1). \quad (7)$$

Ширина отдельной линии спектра ЯМР монокристалла определяется сравнительно слабым взаимодействием ядерных пар друг с другом и с остальными магнитными ядрами в образце. Если $\Theta = 0$, т.е. межъядерные векторы расположены вдоль направления H_0 , то расщепление линий достигает максимальной величины $(\Delta H)_{\text{max}} = 6\mu r^{-3}$ (для $I = \frac{1}{2}$, $(\Delta H)_{\text{max}} = 3\gamma h r^{-3}$). Отсюда можно определить r - расстояние между ядрами в паре. Направление вектора по отношению к кристаллографическим осям находят из ориентационной зависимости спектров ЯМР монокристалла относительно поля H_0 .

Рассмотренный пример двухспиновых систем (кристаллизационная вода) легко поддается анализу как для монокристалла, так и поликристалла. В случае поликристаллического образца нужно провести усреднение по всем значениям Θ . Так как максимальное значение $(3\cos^2 \Theta - 1)$ равно 2, а минимальное - (-1), то центры тяжести обеих линий не будут совпадать, и в поликристаллах сохранится расщепление, позволяющее определить межпротонное расстояние.

Форма линии $g(h)$ для поликристаллического образца, содержащего двухспиновые системы, была рассчитана в работе [25]:

$$g(h) = (4\sqrt{3} \alpha^{-3})^{-1} (1 \pm h/\alpha)^{-1/2}. \quad (8)$$

Здесь $h = H_0 - H$ - отклонение поля от резонансного значения, а $\alpha = 3/2\mu r^{-3}$. Знак плюс выбирается для $-a < h < 2a$, а знак минус - для $-2a < h < a$.

Форма линии, полученная из выражения (8), показана на рис. 2 пунктиром. Такая форма линии получается, если пренебречь межмолекулярным взаимодействием.

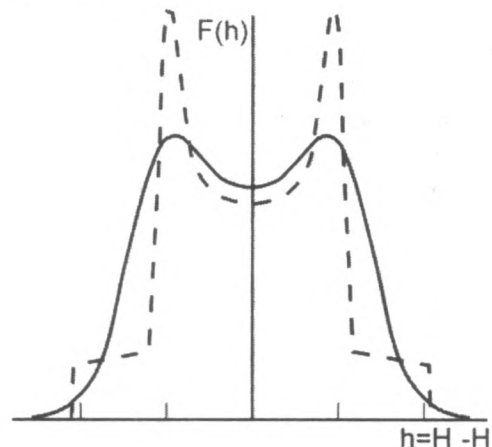


Рис. 2. Расчетные формы линий поглощения ЯМР поликристалла, содержащего двухспиновые системы в виде зависимости формы линии $F(h)$ от $h = H - H_0$

В действительности линия дополнительно уширяется из-за взаимодействия протонов с соседними молекулами воды (сплошная линия на рис. 2). В этом случае результирующий спектр будет определяться выражением

$$F(H) = \int g(H_0 - H^*) S(H - H^*) dh_0, \quad (9)$$

где $S(H - H^*)$ представляет собой форму индивидуальной компоненты.

В качестве $S(H - H^*)$ обычно берут функцию Гаусса

$$S(H - H^*) = \frac{1}{\beta\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(H - H^*)^2}{2\beta^2} \right\}, \quad (10)$$

где H^* и β - параметры гауссовой функции распределения, называемые соответственно математическим ожиданием и средним квадратическим отклонением.

Величина H^* является резонансным полем для индивидуальной компоненты, а β содержит информацию об уширении, обусловленном межмолекулярным взаимодействием, т.е. взаимодействием одной изолированной пары протонов со всеми остальными парами. Так как

$$\beta \approx 3/2 \mu x', \quad (11)$$

где x - минимальное расстояние до ближайшей соседней пары, то, зная β , можно оценить это расстояние.

Для большей точности следует учитывать, что

β для каждого кристаллика зависит от ориентации относительно магнитного поля. Достижимая экспериментальная точность, как правило, делает это добавочное усложнение излишним.

Таким образом, результирующий спектр ЯМР двухспиновой системы (рис. 2, сплошная линия) определяется двумя параметрами: γ и β . Именно их и находят при анализе экспериментальных спектров ЯМР, получаемых в твердых телах.

Подобным образом можно рассчитать спектры трех- и четырехспиновых систем, если известны выражения для теоретической формы линии $g(h)$, описывающие эти системы. Форма линии трехспиновой системы для ядер, расположенных в вершинах равностороннего треугольника, вычислена в [26], для ядер, расположенных в вершинах равнобедренного треугольника, - в [27].

Форму линии ЯМР для многоспиновых систем трудно определить вследствие плохой разрешенности спектров и сложности расчета. В этой ситуации основную информацию получают из величин моментов резонансной кривой $g(h)$.

Для наблюдаемых обычно в эксперименте производных $g'(h)$ от резонансных линий поглощения нормированный n -й момент может быть представлен в виде

$$M_n = \frac{1}{n+1} \frac{\int h^{n+1} g'(h) dh}{\int h g'(h) dh}. \quad (12)$$

Выражение для определения второго момента по производной функции имеет вид

$$M_2 = 1/3 \tau \int h^2 g'(h) dh / \tau \int h g'(h) dh. \quad (13)$$

Измерение вторых моментов представляет интерес, поскольку существует связь M_2 с такими важными структурными характеристиками, как межъядерные расстояния:

$$M_2 = 3/4 \gamma^4 h^4 I(I+1) N^{-1} \sum_k r_{ik}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{ik} - 1), \quad (14)$$

где N — число ядер, по которым ведется суммирование. Для поликристалла

$$M_2 = 3/5 \gamma^4 h^2 I(I+1) N^{-1} \sum_k r_{ik}^{-6}. \quad (15)$$

Так как межъядерные расстояния r_{ik} входят в минус шестой степени, основной вклад во второй момент дают ядра, ближайšie к данному. Выражения (9) и (10), полученные Ван Флеком, применяются при выборе различных структурных моделей и для точного определения параметров структуры [28].

Во многих твердых телах с повышением температуры ширина линии ЯМР уменьшается, что вызвано молекулярным движением. Рассмотрим действие такого движения на резонансный сиг-

нал. Когда интенсивная молекулярная подвижность отсутствует, неподвижная компонента магнитного момента ядра B создает в месте ядра A постоянное поле $H_{\text{лок}}$ (постоянное в течение времени $\sim 10^{-4}$ с, пока ядра находятся на данных конусах прецессии). Если ядра A и B участвуют в тепловом движении, то положение их относительно внешнего поля H_0 быстро меняется ($\sim 10^{-5} + 10^{-11}$ с). В соответствии с этим $H_{\text{лок}}$ становится переменным с частотой $\sim (10^5 + 10^{11})$ Гц и на ядро A действует усредненная по времени величина $H_{\text{лок}}(t)$. Если $H_{\text{лок}}$ флуктуирует около нуля, то при увеличении частоты молекулярного движения $H_{\text{лок}}(t)$ будет приближаться к нулевому значению. В результате снимается одна из главных причин уширения, и линия ЯМР сужается.

Действие переменной составляющей μ_B (существенное для одинаковых ядер A и B) на ядро A также практически сводится к нулю, поскольку при интенсивном хаотическом молекулярном движении резонансный обмен энергией между ядрами не успевает происходить. Если движение молекул становится не столь хаотическим, например существует только вращение вокруг одной из осей молекулы, то полного усреднения $H_{\text{лок}}$ не происходит. В этом случае появляется возможность интерпретировать параметры спектра ЯМР с учетом характера молекулярной подвижности.

Рассмотрим молекулы или группы атомов, имеющих несколько энергетически эквивалентных положений равновесия. Пусть тепловое движение настолько эффективно, что молекулы и группы атомов совершают реориентацию (скачкообразные повороты) между эквивалентными положениями. Такое движение могут совершать, например, молекулы бензола, реориентирующиеся вокруг оси шестого порядка. Удобно ввести характеристику, определяющую среднее время жизни молекулы в одном из положений равновесия — время корреляции τ_c . Температурная зависимость τ_c имеет вид

$$\tau_c = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (16)$$

где U — величина потенциального барьера; τ_0 — коэффициент ($\tau_c \rightarrow \tau_0$ при $T \rightarrow \infty$).

Обычно вводят еще частоту корреляции ν_c :

$$\nu_c = 1/(2\pi\tau_c),$$

причем

$$n_c = n_0 \exp(-U/kT), \quad (17)$$

где $\nu_0 = (2\pi\tau_0)^{-1}$; $\nu_0 \approx T_2^{-1}$, T_2 — время спин-спиновой релаксации в жесткой решетке.

Существующее взаимодействие ядерных магнитных моментов с веществом, содержащим эти

магнитные моменты, приводит к установлению термического равновесия между магнитными ядрами и окружающими их частицами, в результате чего температуры системы ядерных спинов и окружающей среды выравниваются. Процесс установления термического равновесия называется спин-решеточной релаксацией. Под "решеткой" понимают все немагнитные степени свободы.

Тепловое равновесие системы ядерных спинов с другими степенями свободы (т. е. с "решеткой") может осуществляться посредством имеющихся локальных магнитных полей, а для ядер с $I > 1/2$ - электрических полей. Скорость установления теплового равновесия обусловлена спин-решеточным временем релаксации T_1 . В интервале температур, для которого T_1 определяется движением атомов, приближенно выполняется соотношение [29]

$$\eta_c = 1/(2\pi\tau_c),$$

$$T_1^{-1} \sim M_2 \tau_c (1 + \omega_0^2 \tau_c^2)^{-1}. \quad (18)$$

Как следует из (13), время T_1 минимально, когда $\omega_0 \tau_c \approx 1$. В соответствии с выражением (11) зависимость спин-решеточного времени релаксации T_1 от температуры проходит через минимум, положение которого зависит от частоты. Измерения T_1 позволяют исследовать более быстрые движения, чем наблюдаемые сужения резонансных линий. Наконец, отметим еще возможность изучения сравнительно медленных движений с помощью так называемого времени спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат $T_{1\rho}$ [28]. На рис.3 показан общий ход зависимости T_1 , $T_{1\rho}$ и T_2 от температуры.

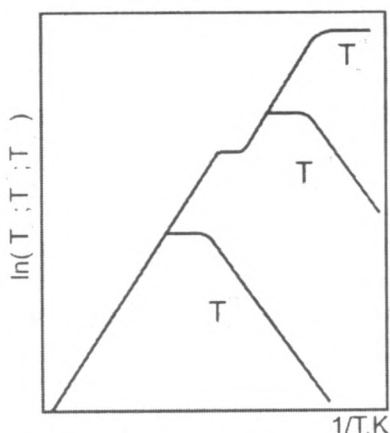


Рис. 3. Температурные зависимости скоростей релаксации

Начальная амплитуда сигнала свободной индукции пропорциональна общему числу атомов водорода. В твердых телах происходит быстрое

затухание свободной индукции в течение нескольких десятков микросекунд, сигнал более подвижных протонов в жидкостях затухает за несколько сот миллисекунд или за секунды. Поэтому начальная амплитуда этого сигнала (за 10 мкс) характеризует общее количество водорода. Амплитуда того же сигнала в более позднее время (70 мкс) или показатель затухания сигнала спинового эха характеризует содержание подвижных протонов, в том числе в жидкой фазе [30]. Рис.4 показывает форму этих сигналов. Из соотношения амплитуд сигналов можно определить соотношение жидкой и твердой фаз или подвижной и неподвижной компонент в образце.

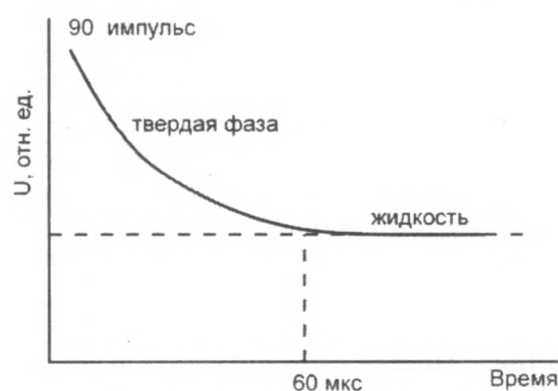


Рис. 4. Затухание сигнала (U , отн. ед.) во времени для свободной прецессии от образца, содержащего твердые и жидкие компоненты

Для более точного разделения твердой и жидкой компонент необходимо знание форм резонансных кривых или их вторых моментов при постоянной температуре. Второй момент сложного спектра ЯМР обусловлен относительными значениями моментов составляющих спектра и содержанием молекул воды в различных состояниях. Например, второй момент M_2 для двухкомпонентного спектра с M_2' и M_2'' определяется выражением $M_2 = XM_2' + (1-X)M_2''$, из которого можно оценить относительное содержание воды X и $1-X$ в состояниях, формирующих спектр.

Следует также отметить, что влагосодержание может быть определено по спектрам магнитного резонанса для других ядер (не протонов). Например, для гидрата $AlF_3 \cdot nH_2O$ амплитуда сигнала от ядер ^{27}Al зависит от n : при $n = 3$ сигнал ЯМР отсутствует, а для $n = 0$ достигает максимального значения. По градуировочной зависимости $U = f(nH_2O)$ можно оперативно методом ЯМР оценить содержание кристаллизационной воды в гидратах типа $AlF_3 \cdot nH_2O$, для которых применение традиционных методов затруднительно и небезопасно.

3. ФОРМИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЯМР ОТ ПОДВИЖНЫХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Исследование достаточно подвижных молекул воды во влагосодержащих объектах при помощи метода моментов становится не корректным из-за расходимости интегралов [12, 13] в условиях приближения формы резонансной линии к лоренцевой. Поэтому для анализа подвижных молекул воды, свойственных физико-химической и физико-механической формам связи воды и, собственно, обуславливающих традиционно определяемую влажность материалов, был разработан метод обобщенной функции корреляции [23].

Форма наблюдаемой сравнительно узкой монолинии в спектре ЯМР от подвижных молекул воды может быть получена известным методом функции релаксации [15]. В условиях сильных магнитных полей ($B_0 \gg \Delta B_0$) угловые резонансные частоты Ларморовой прецессии ω_0 и облучающего РЧ-полем генератора ω_r равны между собой ($\omega_0 = \omega_r = \omega$). Тогда для линейно поляризованного РЧ-поля и четной функции $G(t)$ форма монолинии ЯМР может быть представлена в виде

$$g(\omega_0) = g(\omega_0) = g(\omega) = K \int_0^\infty G(t) \cdot \cos(\omega t) dt, \quad (19)$$

где K_n – нормировочный коэффициент.

В приближении стационарности случайного процесса движения молекул воды функция релаксации имеет вид

$$G(t) \sim \exp \left[i\omega t - \sigma^2 \int_0^t (t-\tau) K(\tau) d\tau \right], \quad (20)$$

где $K(\tau)$ – функция корреляции;

σ^2 – второй момент монолинии ЯМР для жесткой решетки;

i – мнимая единица.

Величина σ примерно равна ширине линии $\Delta\omega_{1/2}^{жр}$ для жесткой решетки. Обычно применяют следующие выражения для функций корреляции:

$$K^I(\tau) \sim \exp \left[-\frac{\tau}{\tau_c} \right], \quad (21 а)$$

$$K^{II}(\tau) \sim \exp \left[-\frac{\omega_c^2 \tau^2}{2} \right]. \quad (21 б)$$

Функция $K^I(\tau)$ (21 а) в приближении $\sigma\tau_c \gg 1$ обеспечивает свойственную твердым телам гауссовую форму резонансной линии, а функция $K^{II}(\tau)$ (21 б) приводит к лоренцевой форме в условиях сужения. Используемый прием по составлению комбинированной в виде суммы “весовых” составляющих (21 а) и (21 б) корреляционной функции $K(\tau)$

$$K^{III}(\tau, \tau') \sim a_1 \cdot \exp \left[-\frac{\tau}{\tau_c} \right] + a_2 \cdot \exp \left[-\frac{\tau^2}{2(\tau_c'')^2} \right], \quad (22)$$

(τ_c' , τ_c'' – различные времена корреляции; a_1, a_2 – “веса” составляющих) не позволяет корректно описывать монолинии ЯМР из-за неоднозначной оценки a_1 и a_2 . Поэтому была построена обобщенная функция корреляции в виде выражения

$$K^{IV}(\tau) \sim \exp \left[\left(-\frac{\tau}{\tau_c} \right) \cdot \exp \frac{\tau}{2\tau_c} \right]. \quad (23)$$

Формула для $K^{IV}(\tau)$ отвечает требованиям, предъявляемым к функциям корреляции для стационарных случайных процессов:

$$K(\tau \rightarrow 0) \rightarrow 1; K(\tau \rightarrow \infty) \rightarrow 0; K(\tau \rightarrow \tau_c) \approx K(0)/2.$$

При $\tau_c \rightarrow \infty$ (жесткая решетка) $K(\tau) \rightarrow 1$ подобно $K(\tau) \sim \exp(-|\tau|/\tau_c)$.

После подстановки $K(\tau)$ в (19) получаем

$$g(\omega) = K \int_0^\infty \cos(\omega t) dt \cdot \exp \left\{ i\omega \int_0^\infty (t-\tau) K(\tau) d\tau \cdot \exp \left[\left(-\frac{\tau}{\tau_c} \right) \cdot \exp \left(\frac{\tau}{2\tau_c} \right) \right] \right\}. \quad (24)$$

Для дальнейшего анализа рассмотрим условия формирования сравнительно узкой монолинии ЯМР от подвижных молекул воды. Свободная объемная вода, характеризующаяся интенсивным броуновским движением молекул и очень малыми временами корреляции $\tau_c \sim 10^{-10}$ с [15], обеспечивает формирование anomalно узких лоренцевых монолиний ЯМР ($\Delta B \approx 1+2$ нТл), не разрешаемых ЯМР-спектрометрами широких линий. Поэтому объекты с такими anomalно узкими резонансными монолиниями ЯМР в данной работе не рассматриваются.

С другой стороны, для протонсодержащих объектов с жесткой решеткой (например, кристаллизационная вода) форма резонансной кривой близка к гауссовой с шириной $\Delta\omega_{1/2}^{жр}$ в единицах частоты $\sim 10^5$ Пц. Из известного условия [15] $\Delta\omega_{1/2}^{жр} > 1$ следует, что времена корреляции должны превышать 10^{-5} с.

Подвижные молекулы воды при физико-химической и физико-механической форме связи должны формировать промежуточную между гауссовой и лоренцевой форму резонансной кривой, что можно охарактеризовать известными условиями [15]:

$$\sigma\tau_c < 1; \omega\tau_c \gg 1; \Delta\omega_{1/2}^{жр} < \omega_c = \frac{1}{\tau_c}. \quad (25)$$

Тогда для подвижных молекул воды при экспериментальной частоте $\omega_r = 2,5 \cdot 10^8$ рад/с

времена корреляции можно оценить условием $10^{-8}\text{с} < \tau_c < 10^{-5}\text{с}$.

Меньшие τ_c соответствуют более подвижным, а большие τ_c – менее подвижным молекулам воды во влагосодержащих объектах.

Решение для (24) в аналитическом виде получить не удастся, поэтому был произведен численный расчет $g(W) = g(w - w_0)$ для различных τ_c . Результаты расчета для τ_c вблизи 0, 0,4 и 10 приведены на рис.5.

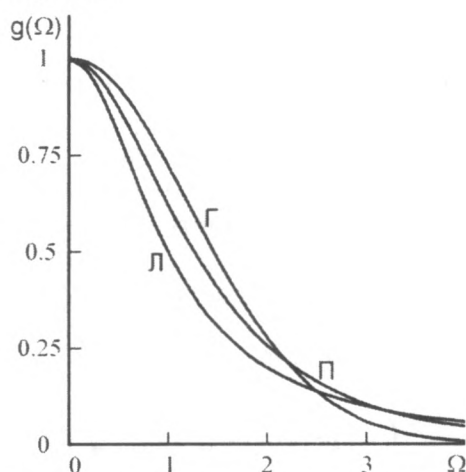


Рис. 5. Предельные лоренцевая (Л), гауссова (Г) и промежуточная (П) формы половин резонансных кривых поглощения. Расчетные кривые нормированы на площадь

Из анализа рис.5 видно, что при $\tau_c = 10$ форма монолинии близка к гауссовой (Г), а при τ_c вблизи 0 мало отличается от лоренцевой (Л). Для $\tau_c \approx 0,4$ форма монолинии ЯМР становится промежуточной (П) между лоренцевой и гауссовой, приближаясь к гауссовой с ростом τ_c . Таким образом, выражение (24) позволяет рассчитывать промежуточные между лоренцевой и гауссовой формами, что имеет важное значение при оценке параметров стационарных случайных процессов, ответственных за формирование монолинии ЯМР в условиях физико-химической и физико-механической форм связи воды для широкого круга влагосодержащих объектов.

Для количественной оценки формы монолинии ЯМР, промежуточной между лоренцевой и гауссовой формами, можно воспользоваться выражением для безразмерного параметра формы Π_Φ , которые при записи производной от резонансной линии можно представить в виде [31]:

$$\Pi_\Phi = \frac{A}{y'_m \Delta B_{pp}^2}, \quad (26)$$

где A – площадь под резонансной линией (ед. ампл. х ед. поля);

y'_m – амплитуда производной (ед. ампл.);

ΔB_{pp} – ширина линии между точками макси-

мального наклона (ед. поля).

Предельные теоретические формы, гауссовая и лоренцевая, характеризуются соответственно значениями Π_Φ 1,0332 и 3,6276 при y'_m , равной половине расстояния между пиками. Поэтому для промежуточных форм резонансных кривых $1,033 < \Pi_\Phi < 3,628$. Ниже будет приведено применение метода обобщенной функции корреляции для расчета и анализа при помощи Π_Φ промежуточных форм монолиний ЯМР в стандартных образцах.

4. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ЯМР-ВЛАГОМЕТРИИ

Предварительный анализ погрешностей для резонансного сигнала показывает, что получить приемлемую относительную погрешность на уровне 2-3 % отн. при измерении влажности непосредственно методом ЯМР не представляется возможным и необходимо использовать опосредованные методы. Одним из таких распространенных и достаточно эффективных методов является относительный метод измерений, основанный на применении стандартных образцов с известным влагосодержанием.

Стандартные образцы (СО), пригодные для целей ЯМР-влагометрии, должны отвечать ряду требований.

1. Влагосодержание СО должно быть определено правильно и достаточно точно.
2. На СО должна наблюдаться монолиния ЯМР, соизмеримая по ширине с линиями ЯМР натуральных образцов и сформированная внутренними взаимодействиями.
3. При высушивании СО сигнал ЯМР должен отсутствовать.
4. СО должны быть стабильны во времени.
5. СО должны быть достаточно просты в изготовлении и применении.

В результате выполненного поиска выбор был сделан в пользу стандартных образцов предприятия (СОП) в виде смеси высококачистого мелкодисперсного кварцевого песка с дистиллированной водой [20-22], помещенной в запаянные кварцевые ампулы.

Результаты приготовления и основные характеристики СО представлены в табл. 1.

Из анализа табл. 1 следует, что для стандартных образцов в виде смеси кварцевого песка и дистиллированной воды наблюдается монолиния ЯМР с шириной ΔB_{pp} , изменяющейся более чем в два раза: при минимальной влажности (0,4 % абс.) $\Delta B_{pp} = 15$ мкТл, а при максимальной (9,2 % абс.) $\Delta B_{pp} = 7$ мкТл. На высушенном стан-

дартном образце сигнала ЯМР не наблюдается. Стабильность СОП во времени при температуре

хранения и применения (20 ± 5) °С составляет более 1 года.

Таблица 1

Основные характеристики стандартных образцов

№ обр. (СО)	Влажность, % абс.	Плотность, г/см ³	Ширина линии ЯМР $\Delta B(\text{мкТл})$	Погрешность определения, % отн.	
				влажности	ширины линии
1	0	1,5	-	Не более 0,1% абс.	-
2	0,4	1,49	15	10	8
3	1,0	1,48	12	7	8
4	4,1	1,46	10	2,5	7
5	7,0	1,42	8	1,5	6
6	9,2	1,36	7	1,2	6

На рис.6 в качестве иллюстрации приведена для системы кварцевый песок-вода схема формирования ориентационной структурной воды и зависимость ширины резонансной кривой от влажности (1,2 — соответственно экспериментальная и расчетные кривые).

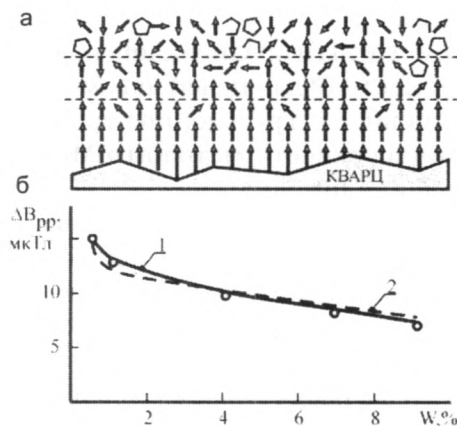


Рис. 6. Схема формирования ориентационно-упорядоченной структуры в пограничном слое (а) и зависимости ширины линии ЯМР от влажности для системы кварц-вода (б); 1 – расчетная; 2 – экспериментальная кривые

Из рис.6 видно, что линейная зависимость ΔB от W имеет место при $W > 4,1$ %. С уменьшением влажности ниже 4,1 % наблюдается нелинейный характер зависимости, который может быть объяснен наличием в системе кварцевый песок-вода связанной воды, формируемой действием твердой поверхности кварца. Пограничные свойства здесь могут определяться явлением микрогетерогенности слоев, т. е. существованием микроучастков молекулярных ассоциатов с особой надмолекулярной структурой. Эти свойства носят достаточно общий характер и отмечены у

ряда полярных жидкостей, к которым относится и вода [32]. Выраженный ориентационный эффект в воде способствует направленному структурообразованию и формированию ориентационных упорядоченных структур с заторможенным твердой поверхностью броуновским движением в пограничных слоях жидкости.

Для оценки времен корреляции подвижных молекул воды в СОП были построены экспериментальная (а) и расчетная по (24) (б) зависимости P_ϕ от влажности W и от $(\sigma\tau)^{-1}$.

Результаты эксперимента и расчета приведены на рис.7.

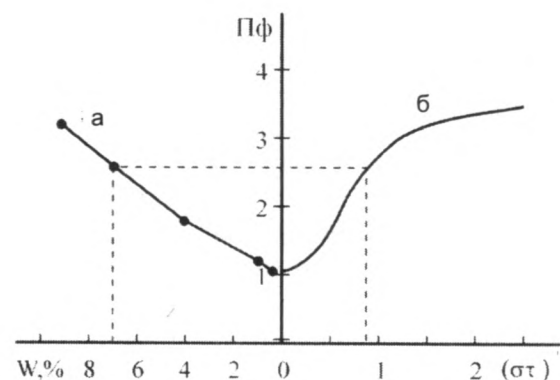


Рис. 7. Зависимости P_ϕ от W $(\sigma\tau)^{-1}$: а – экспериментальная, б – расчетная кривые

Из анализа рис.7 следует, что расчетные параметры формы линии P_ϕ охватывают диапазон от 1,04 до 3,6, а оцененные из экспериментальных данных – от 1,05 ($W = 0,4$ %) до 3,2 ($W = 9,2$ %).

Приведенные зависимости позволяют оценить времена корреляции и, следовательно, характерные частоты движения для молекул воды

при различном влагосодержании в рассматриваемых стандартных образцах. В частности, для образцов с $W = 0,4 \%$; $4,1 \%$ и $9,2 \%$ времена корреляции составляют соответственно 10^{-5} с, $6 \cdot 10^{-6}$ с и $5 \cdot 10^{-7}$ с, что находится в интервале, выражаемом условиями (25). Характерные частоты движения молекул воды для стандартных образцов могут быть оценены диапазоном 10^5 Гц – $2 \cdot 10^8$ Гц.

Таким образом, предложенный расчетно-экспериментальный метод на основе обобщенной функции корреляции позволяет анализировать связанную воду по значениям времен корреля-

ции или характерным частотам движения молекул воды. Приведенные данные также свидетельствуют о возможности применения созданных стандартных образцов для оценки содержания подвижных протонов в реальных влагосодержащих объектах.

В качестве примера в табл.2 приведены результаты оценки содержания подвижных протонов в различных натуральных образцах при разном времени высушивания при температуре примерно 95°C с применением стандартных образцов [21].

Таблица 2

Оценка содержания подвижных протонов (относит. ед.)

Время высушивания, мин	Образцы					
	Кварцевый песок	Аммофос	Зерно пшеницы	Мука пшеницы	Древесина березы	Древесина сосны
40	0,4	0,6	4,5	1,2	0,8	0,5
120	0,1	0,2	4,1	1,0	0,3	0,2
180	0	0,1	3,4	0,8	0,2	0,1
420	0	0	3,2	0,7	0	0

Определение содержания подвижных протонов произведено на радиоспектрометре ЯМР широких линий в режиме записи узких линий. Относительная погрешность аттестации СО по влагосодержанию составляет 8% , а для исследуемых образцов эта погрешность составила 20% при доверительной вероятности $0,95$.

Из табл.2 следует, что при высушивании в течение 7 часов образцов кварцевого песка, аммофоса, древесины березы и сосны содержание подвижных протонов стремится к нулю (при чувствительности метода $0,07\%$ абс.), что свидетельствует о возможности их полного высушивания. Для зерна и муки пшеницы содержание подвижных протонов не равно нулю даже при сушке в течение более 7 часов. Дополнительные исследования этих образцов с применением вакуумно-тепловой сушки показали, что узкая линия сигнала ЯМР сухих остатков здесь обусловлена протонами структурного остова. Вклад в сигнал ЯМР от таких протонов является систематической погрешностью, и ее нужно учитывать введением поправки.

Таким образом, разработанные стандартные образцы влажности в виде смеси кварцевого песка с дистиллированной водой с варьируемым влагосодержанием позволяют определять методом ЯМР влажность для широкого круга влагосодержащих объектов.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены и проанализированы возможности метода ЯМР для целей акваметрии. Приведено основное регрессионное уравнение для измерения влажности методом ЯМР и дан его детальный анализ.

2. Рассмотрены вопросы формирования спектров ЯМР в различных объектах, содержащих "воду", включая кристаллизационную и подвижную воду. Показано, что ЯМР является одним из эффективных методов исследования структуры и контроля содержания воды в различных состояниях во влагосодержащих объектах.

3. Установлено, что из экспериментальных спектров ЯМР твердых тел может быть получена информация о межъядерных расстояниях и молекулярных взаимодействиях, а из анализа формы линии ЯМР от подвижных молекул воды могут быть оценены времена корреляции и связанные с ними характерные частоты движения молекул воды.

4. Совокупность разработанных приемов, основанных на применении методов моментов и функции релаксации, атласа спектров, веществ-моделей и стандартных образцов, позволяет использовать ЯМР в акваметрии как для изучения воды в разных состояниях, так и для оперативного определения влагосодержания для широкого круга твердых веществ и материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая энциклопедия. Т.1. Гл.ред. И.Л.Кнунянц М.: Советская энциклопедия, 1988. С.66-67.
2. Митчелл Дж., Смит Д. Акватметрия. М.: Химия, 1980. 600 с.
3. Обработка результатов измерений содержания воды в твердых веществах / В.П.Иванов, С.В.Медведевских, Р.Н.Плетнев и др. . Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1988. 196 с.; ГОСТ 8-480-82. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений влажности зерна и зернопродуктов.
4. Shaw T.M., Elksen R.H.// J. Chem Phys. 1950. V.18. P.1113.
5. Shaw T.M., Elksen R.H.// J. Chem Phys. 1953. V.21. P.565.
6. Shaw T.M., Elksen R.H., Kunsman C.H.// J. Acctr. 1956. V.36. P.1070.
7. Козлов М.П., Пантелеева Л.А. Измерение влажности материалов методом ЯМР: Сб.тр. М.: НИИтеплоприбора. 1962. С.18 – 21.
8. Интегральный ЯМР-анализатор/А.П.Скрипко, А.В.Кудрявцев, С.А.Карташов, А.М.Торопчанин//Контроль влажности радиоспектроскопическим и диэлектрическим методом. Фрунзе: ИЛИМ, 1973. С.21-23.
9. Rubon H., Swarbrick R.E. Rapid Fluorine analysis by Widerline nuclear Magnetic resonance// Analytical chemistry. 1961. V.33. P.217.
10. Берлинер М.А. Измерение влажности. М.: Энергия, 1973. 400 с.
11. Н.Н.Шумиловский и др. Методы ядерного магнитного резонанса / Физико-химические методы контроля состава и свойств веществ. М.: Энергия, 1966. С.32-48.
12. Скрипко А.Л., Король В.С., Ковалев Г.В. Опытный образец ЯМР-влажмера // Элементы и схемы устройства автоматического контроля. Фрунзе: ИЛИМ, 1966. С.12-17.
13. Rollwitz W.L. Second-harmonic moisture meter for continuons flow. Патент США № 3045175, 1961.
14. Черницин А.И Измерение влажности твердых тел импульсным методом ЯМР // Радиоспектроскопия твердого тела. М.: Наука, 1967. С.122-131.
15. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1975. 399 с.
16. Леше А. Ядерная индукция. М.: ИИЛ, 1963. 684 с.
17. Долгирев М.Е. Разработка методов и средств поверки ЯМР-анализаторов влажности на базе применения стандартных образцов: Автореф. дис... канд. техн. наук. Ленинград: НПО "ВНИИМ" им. Д.И.Менделеева, 1987. 22 с.
18. Исследование состояния протонов в рентгеноаморфных гидрооксидах Zr, Al, Mg, Ca и их смесей / О.М.Розенталь, Ю.С.Торопов, А.С.Соболев и др. // Неорганические материалы. 1980. Т.16, № 2. С.2208-2211.
19. Розенталь О.М., Соболев А.С. Исследование природы уширения линии ПМР цементных паст// Неорганические материалы. 1978. Т.14, №12. С.2241-2244.
20. Соболев А.С. ЭПР в слабых статических магнитных полях в твердых парамагнетиках с обменом. Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск: ИФМ УрО АН СССР, 1978. 17 с.
21. Палкин А.П., Розенталь О.М., Соболев А.С. Изучение состояния влаги кварцевого песка методом ЯМР низкого разрешения // Метрология. 1976. № 7. С.51-54.
22. Метрологические аспекты применения метода ЯМР для установления нулевой реперной точки шкалы влажности / В.Г.Романов, В.В.Пушкарев, А.С.Соболев, В.И.Коряков // Метрология. 1976. № 7. С.34-37.
23. Стандартные образцы для ЯМР-влажометрии / А.П.Палкин, А.С.Соболев, В.В.Пушкарев, В.И.Коряков// Измерительная техника. 1978. № 1. С.80-81.
24. Розенталь О.М., Соболев А.С. Исследования динамики ядерных парамагнетиков// Спектроскопические методы исследования твердофазных соединений: Сб.статей Свердловск: УНЦ АН СССР. 1980. С.48-54.
25. Скрипов Ф.И. Курс лекций по радиоспектроскопии. Ленинград: ЛГУ, 1964. 213 с.
26. Pake G.E. Proton magnetic resonanse in $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // J. Chem. Phys. 1948. V.16. P.327-332.
27. Andrew E.R., Bersohn R. Nuclear magnetic resonance line shape for a triangular configuration of nuclei // J. Chem. Phys. 1950. V.18. P.159-163.
28. Andrew E.R., Finch N.D. Nuclear magnetic resonance spectrum for Isosceles triangular configuration of nuclei // Proceed. Phys. Soc., 1957. V.70, № 10. P.980-990.
29. Лундин А.Г., Федин Э.Н. Ядерный магнитный резонанс. Основы и применения. Новосибирск: Наука, 1980. 192 с.
30. Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption // Phys.Rev. 1948. V.73. P.679-712.
31. Айхофф У. Фирма Bruker – от университетской лаборатории до международной группы приборостроения // Российский химический журнал. 1996. Т.40, № 1. С.26-39.
32. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970. С.412 – 443.
33. Розенталь О.М., Кардашина Л.Ф. Химия, технология и сертификация неорганических материалов, применяемых в водном хозяйстве. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. 252 с.

* * * * *